

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO4/9854

REC'D 11 OCT 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 015 613.1

Anmeldetag: 30. März 2004

Anmelder/Inhaber: MAVIG GmbH, 81829 München/DE

Bezeichnung: Strahlenschutzmaterial auf Silikonbasis

Priorität: 03. September 2003 DE 103 40 639.5

IPC: G 21 F 1/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Kahle

BEST AVAILABLE COPY

Strahlenschutzmaterial auf Silikonbasis

Die Erfindung betrifft ein leichtes Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV.

Herkömmliche Strahlenschutzkleidung zur Anwendung in der Röntgendiagnostik enthält meist Blei oder Bleioxid als Schutzmaterial.

10

Eine Substitution dieses Schutzmaterials gegen andere Materialien ist insbesondere aus folgenden Gründen wünschenswert:

15 Zum einen führt Blei und seine Verarbeitung aufgrund seiner Toxizität zu einer hohen Umweltbelastung, zum anderen führt Blei aufgrund seines sehr hohen Gewichts notwendigerweise zu einem sehr hohen Gewicht der Schutzkleidung und damit zu einer starken physischen Belastung des Anwenders. Beim Tragen von Schutzkleidung, beispielsweise bei medizinischen Operationen, ist das Gewicht für den Tragekomfort und die physische Belastung des Arztes und des Assistenzpersonals von großer Bedeutung.

25

Deshalb wird seit Jahren nach einem Ersatzmaterial für Blei beim Strahlenschutz gesucht. Dabei wird vorwiegend der Einsatz von chemischen Elementen oder deren Verbindungen mit der Ordnungszahl von 50 bis 76 vorgeschlagen:

30

Die DE 199 55 192 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Strahlungsschutzmaterials aus einem Polymer als Matrixmaterial und dem Pulver eines Metalls hoher Ordnungszahl.

35

Die DE 201 00 267 U1 beschreibt ein hochelastisches, leichtes, flexibles, gummiartiges Strahlenschutzmaterial, wobei Zusätze von chemischen Elementen und deren Oxide mit

einer Ordnungszahl größer gleich 50 zu einem speziellen Polymer gegeben werden.

- Zur Gewichtsreduzierung gegenüber herkömmlichen Bleischürzen wird in der EP 0 371 699 A1 ein Material vorgeschlagen, das ebenfalls neben einem Polymer als Matrix Elemente höherer Ordnungszahl aufweist. Dabei wird eine große Anzahl von Metallen genannt.
- Die DE 102 34 159 A1 beschreibt ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-125 kV.
- Eine weitere wesentliche Komponente der Blei-Ersatzmaterialien ist das Matrixmaterial, das mindestens zwei Funktionen erfüllen sollte. Unter Matrixmaterial versteht man die Trägerschicht für die Schutzmaterialien, die beispielsweise aus Gummi, Latex, flexiblen oder festen Polymeren bestehen kann. Zum einen ist es erwünscht, dass das Endprodukt möglichst leicht, elastisch und flexibel ist, ohne dass es bei einer nachfolgenden Verarbeitung zu Rissen oder Brüchen kommt. Zum anderen sollte gewährleistet sein, dass die metallischen Füllstoffe absolut homogen verteilt sind, unter der Voraussetzung einer festen Einbindung in das Matrixmaterial, so dass eine zufriedenstellende abriebfeste Oberfläche sichergestellt ist.
- Ein weiterer Punkt ist die Umweltverträglichkeit der Matrixmaterialien. Viele herkömmliche Materialien liegen als halogenhaltige Polymere, z. B. PVC, vor. Die Verwendung dieser Materialien führt unverweigerlich zu schwerwiegenden Problemen bei der Herstellung, Benutzung und Recyclierung der Bleiersatzmaterialien, nicht nur für die Umwelt, sondern ebenfalls für die Personen, die mit den Bleiersatzmaterialien unmittelbar in Kontakt kommen.

Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass die herkömmlichen Absorptionsmaterialien zum Teil erheblich

dazu neigen, Fluoreszenzstrahlung zu emittieren, was eine nicht zu vernachlässigende gesundheitliche Beeinträchtigung für die Kontaktpersonen darstellt.

- 5 Je nach eingesetzten Elementen zeigt der Schwächungsgrad bzw. der Bleigleichwert (International Standard IEC 61331-1, Protective devices against diagnostic medical X-radiation) des jeweiligen Materials eine teilweise sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Strahlenenergie, die eine
10 Funktion der Spannung der Röntgenröhre ist.

- Bleifreie Materialien haben gegenüber Blei ein zum Teil stark abweichendes Absorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Röntgenenergie. Deshalb ist für die Nachbildung
15 des Absorptionsverhaltens von Blei bei gleichzeitiger Maximierung der Gewichtseinsparung eine vorteilhafte Kombination unterschiedlicher Elemente erforderlich.

- So besitzen die bekannten Strahlenschutzkleidungen aus
20 bleifreiem Material gegenüber Blei einen mehr oder minder starken Abfall der Absorption unterhalb von 70 kV und über 110 kV, insbesondere über 125 kV. Das heißt, zur Erzielung der gleichen Abschirmwirkung, wie bei bleihaltigem Material ist für diesen Bereich der Röhrenspannung ein
25 höheres Flächengewicht der Schutzkleidung erforderlich.

- Deshalb ist der Anwendungsbereich von handelsüblicher bleifreier Strahlenschutzkleidung in der Regel eingeschränkt.

30

- Aus der US 2002/0179860 ist ein Strahlenschutzmaterial bekannt, das einen Kautschuk und ein Metall, wie Wolfram und/oder Wismut, umfasst. Als einzusetzender Kautschuk ist Silikonkautschuk erwähnt. Die Strahlenschutzmaterialien
35 bieten einen Schutz in einem Energiebereich von 1173 kV bis 1 332 kV.

Um Blei für Strahlenschutz Zwecke substituieren zu können, ist ein in Bezug auf Blei möglichst gleichartiges

Absorptionsverhalten über einen größeren Energiebereich erforderlich, da Strahlenschutzstoffe üblicherweise nach dem Bleigleichwert eingestuft werden und die Strahlenschutzberechnungen häufig auf Bleigleichwerten basieren.

Unter Gesamtleigleichwert bei einem schutzschichtenförmigen Aufbau eines Blei-Ersatzmaterials versteht man den Bleigleichwert der Summe aller Schutzschichten. Unter Gesamt-Nennbleigleichwert wird der nach DIN EN 61331-3 vom Hersteller für persönliche Schutzausrüstung anzugebende Bleigleichwert verstanden.

Bei bestimmten Röntgenanwendungen, wie der Computertomographie und bei Knochendichtemessungen, aber auch bei Gepäckprüfungsgeräten, treten Röntgenspannungen von bis zu 140 kV auf.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht darin, ein Blei-Ersatzmaterial zur Verfügung zu stellen, das über einen weiten Energiebereich einer Röntgenröhre, also über einen großen Energiebereich einsetzbar ist und gleichzeitig ein Matrixmaterial enthält, das umweltverträglich ist, frei von Schadstoffen ist, gegenüber UV-Strahlung beständig ist.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-140 kV gelöst, wobei das Blei-Ersatzmaterial 12-22 Gew.-% eines Materials auf Silikonbasis als Matrixmaterial, 1-75 Gew.-% Zinn oder Zinnverbindungen, 0-73 Gew.-% Wolfram oder Wolframverbindungen, 0-80 Gew.-% Wismut oder Wismutverbindungen umfasst. Die Mischung erfasst Nenn-Gesamtleigleichwerte von 0,25-2,0 mm.

Die Lösung der Aufgabe bestand darin, eine Materialauswahl hinsichtlich des Matrixmaterials und der Blei-Ersatzmetalle und deren Mengenauswahl aufzufinden, die die

Röntgenstrahlung auch im hohen Energiebereich gut wirksam abschirmen kann, wobei gleichzeitig durch die Wahl des Materials auf Silikonbasis ein Blei-Ersatzmaterial zur Verfügung gestellt wird, das unter Erhaltung einer hohen
5 Elastizität den oben beschriebenen Anforderungen an die Umwelt genügen kann.

In überraschender Weise wurde gefunden, dass sich die Absorptionswirkung bei hohen Energien durch hohe Anteile
10 von Wolfram und/oder Wismut in dem Blei-Ersatzmaterial wesentlich verbessert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es 12-22
15 Gew.-% Matrixmaterial auf Silikonbasis, 1-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-60 Gew.-% W oder W-Verbindungen und 0-60 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es 12-22 Gew.-% Matrixmaterial auf
20 Silikonbasis, 1-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 16-60 Gew.-% W oder W-Verbindungen und 16-60 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es 12-22 Gew.-% Matrixmaterial auf Silikonbasis, 40-60 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 7-15
30 Gew.-% W oder W-Verbindungen und 7-15 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.

Es hat sich herausgestellt, dass als Matrixmaterial jedes Material auf Silikonbasis geeignet ist, unter der
35 Voraussetzung, dass es eine vollständig homogene, feine, gleichmäßige Verteilung der Metalle bzw. ihrer Verbindung gewährleistet. Bevorzugte Silikonkautschuke sind solche, die Alkylgruppen, Vinylgruppen und/oder Phenylgruppen an der Polymerkette aufweisen. Als besonders geeignet hat

sich Silikonkautschuk erwiesen. Beispiele dafür umfassen Dimethylsilikonkautschuk, Phenylmethylkautschuk, Phenylsilikonkautschuk und Polyvinylkautschuk.

- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst.

10

In folgender Tabelle 1 sind die Massen-Schwächungskoeffizienten von Bleifrei-Schutzstoffen außerhalb der Absorptionskanten bei verschiedenen Photonenenergien dargestellt. Die bei der jeweiligen

15 Energie vorteilhaft einzusetzenden Elemente sind unterstrichen.

Tabelle 1

Energie (keV)	Sn	Gd	Er	W	Bi
40	<u>19,42</u>	6,92	8,31	10,67	<u>14,95</u>
50	<u>10,70</u>	3,86	4,63	5,94	<u>8,38</u>
60	6,56	<u>11,75</u>	<u>13,62</u>	3,71	5,23
80	3,03	5,57	<u>6,48</u>	<u>7,81</u>	2,52
100	1,67	3,11	3,63	<u>4,43</u>	<u>5,74</u>
150	0,61	1,10	1,28	<u>1,58</u>	<u>2,08</u>

20

Durch das Blei-Ersatzmaterial, das zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst, wird eine besonders starke Zunahme der Absorptionswirkung erreicht.

25

Auf diese Weise kann das Gewicht der Schutzkleidung wesentlich gesenkt werden.

Zur Erzielung der beschriebenen Eigenschaften können nach der Tabelle 1 die einzelnen Elemente so zusammengestellt

30 werden, dass ein bestimmter Energiebereich abgedeckt wird

oder dass sich ein möglichst gleichmäßiger Verlauf der Schwächung über einen größeren Energiebereich ergibt.

5 In überraschender Weise wurde festgestellt, dass bei Einsatz der oben genannten zusätzlichen Elemente von deren Verbindungen bei dem Blei-Ersatzmaterial ein überproportionaler Anstieg der Schutzwirkung auftritt, vorzugsweise, wenn ihr Gewichtsanteil an dem Blei-Ersatzmaterial zwischen 20% und 40% beträgt.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Th, U und/oder ihrer Verbindungen umfasst.

15

Bei den zusätzlich im Blei-Ersatzmaterial einsetzbaren Metallen Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Th, U können auch Metalle und/oder ihre Verbindungen und/oder Csl mit einem relativ geringen Reinheitsgrad eingesetzt werden, wie sie als Abfallprodukte anfallen.

20

Das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial erfüllt durch die Kombination aus dem Matrixmaterial auf Silikonbasis und der Auswahl der Blei-Ersatzmetalle bzw. deren Verbindungen in überraschender Weise die Bedingungen eines hochabschirmenden Strahlenschutzmaterials, das elastisch und leicht ist sowie in hohem Maße allen Anforderungen an Umweltverträglichkeit, z. B. Biokompatibilität, Recyclebarkeit, Emissionsarmut gerecht wird.

25

30

Das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial kann auch weiterhin Füllstoffe zur Verstärkung und Additive in üblichen Mengen enthalten. Zu den Füllstoffen zählen beispielsweise Fasern oder faserartige Materialien aus Baumwollfasern, synthetische Fasern, Faserglasfasern und Aramidfasern.

35

Mögliche verstärkende Füllstoffe umfassen hochdisperses Silika, gefällte Silikas, Eisenoxid, Titanoxid, Aluminiumtrihydrat und Ruß.

- 5 So kann das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial auch Verarbeitungshilfen enthalten, die die Eigenschaften des Materials weiterhin verbessern. Dazu zählen beispielsweise typische Weichmacher.
- 10 In DIN EN 61331-3 ist eine Abweichung vom Nenn-Bleigleichwert nach unten nicht zugelassen. Lediglich die deutsche Fassung der Norm lässt eine Ausnahme zu, nämlich eine Abweichung von 10% vom Nenn-Bleigleichwert. Aus diesen Gründen ist ein möglichst flacher Verlauf des
- 15 Bleigleichwerts über die Energie bei einem Blei-Ersatzmaterial anzustreben.

- Ein Absinken des Bleigleichwerts unter den Nenn-Bleigleichwert bzw. unter die untere Toleranzgrenze
- 20 bedeutet, dass das Strahlenschutzmaterial bei den betreffenden Röhrenspannungen nicht genutzt werden kann, da die abschirmende Wirkung zu gering ist. In diesem Fall muss alternativ das Flächengewicht des Blei-Ersatzmaterials soweit erhöht werden, dass die zulässigen
- 25 Toleranzen der DIN EN 61331-3 erfüllt werden. Eine Erhöhung des Flächengewichts wird jedoch als nachteilig angesehen.

- Eine weitere Möglichkeit besteht in der Beschränkung des
- 30 Anwendungsbereichs im Hinblick auf die Energie- bzw. die Röhrenspannung.

- Es war von daher ein weiteres Ziel vorliegender Erfindung, Elemente oder deren Verbindungen dergestalt auszuwählen,
- 35 dass ein möglichst geringer Abfall des Bleigleichwerts im gewünschten Energienutzungsbereich erfolgt, unter Berücksichtigung der Zugänglichkeit der jeweiligen Elementen bzw. ihrer Verbindungen.

Die relative Wirksamkeit N_{rel} als Zunahme des Bleigleichwertes (PbGW) bezogen auf eine normierte Massenbelegung von $0,1 \text{ kg/m}^2$ wurde bei einer Reihe von

5 Materialien in Versuchsreihen ermittelt und in unten stehender Tabelle 2 zusammengefasst. Sie gibt die Schwächungseigenschaften der einzelnen Elemente noch deutlicher wieder als die oben beschriebenen Massen-

10 unmitttelbaren Bereich der jeweiligen Absorptionskanten mit einfließt.

Tabelle 2

15

Material	N_{rel} Mittlerer Zuwachs PbGW bezogen auf $0,1 \text{ kg/m}^2$ (rel. Pb)				Anstieg PbGW von 60 auf 80 kV bezogen auf $0,1 \text{ kg/m}^2$	Grupp e
	60-90 kV	60-125 kV	100-125 kV	125-150 kV		
Sn	1,64	1,30	0,96	0,80	-0,005	A
Bi	1,41	1,27	1,13	1,17	-0,005	A
W	0,91	1,07	1,25	1,07	+ -0,000	A
Gd	1,85	2,05	2,27	1,56	+0,007	B
Er	1,20	1,45	1,70	1,36	+0,009	B

In überraschender Weise zeigte sich hierbei, dass die Elemente oder deren Verbindungen wie folgt klassifiziert werden können:

20

Gruppe A: Materialien mit relativ geringerer Wirksamkeit mit Werten von $N_{rel} < 1,2$ - 1-6 mm PbGW pro $0,1 \text{ kg/m}^2$ und einem geringen bzw. negativen Anstieg von 60-80 kV. Zu diesen Elementen oder ihren Verbindungen zählen Sn, Bi und W.

25

Gruppe B: Materialien mit relativ hoher Wirksamkeit mit $N_{rel} \geq 1,3$ mm PbGW pro $0,1 \text{ kg/m}^2$ und einem hohen Anstieg von 60-80 kV.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird daher der Energiebereich 60-140 kV entsprechend den häufigsten Anwendungen der Röntgenstrahlung in mehrere, zum Teil überlappende Bereiche aufgeteilt:

10

1. Energiebereich 60-90 kV

In diesem Energiebereich finden überwiegend zahnmedizinische Anwendungen der Einzelaufnahmetechnik und
15 der Panorama-Schichttechnik statt.

2. Energiebereich 60-125 kV

In diesem Energiebereich liegen die häufigsten
20 Röntgenuntersuchungen und Röntgeninterventionen, wie Angiographie, Computer-Tomografie, Herzkatheter-Untersuchungen, interventionelle Radiologie, Thorax-Hartstrahltechnik.

25 3. Energiebereich 100-125 kV

In diesen Energiebereich fallen die meisten Computer-Tomografen.

30 4. Energiebereich 125-150 kV

Das ist ein Energiebereich für spezielle Anwendungen, wie spezielle Computer-Tomografen, Knochendichte-Messungen, Spezial-Thorax-Hartstrahltechnik und nuklearmedizinische
35 Diagnostik.

Bleifreie Schutzkleidung, die nur in einem bestimmten Energiebereich Verwendung finden kann, ist vom Hersteller entsprechend zu kennzeichnen.

In einer Ausführungsform des Blei-Ersatzmaterials für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-90 kV ist das Blei-Ersatzmaterial für Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-0,6 mm dadurch gekennzeichnet, dass es 12-22 Gew.-% eines Materials auf Silikonbasis, 49-65 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-20 Gew.-% W oder W-Verbindungen, 0-20 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen und 5-35 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente Gd, Eu, Sm und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst. Der Energiebereich ist vorzugsweise der einer Röntgenröhre eines Dental-Röntgengeräts.

Bei dem relativ schmalen Energiebereich zeigte sich aus Tabelle 2, dass von den Gruppe A Elementen Sn am Wirksamsten ist. Aus der Gruppe B ist Gd bevorzugt, wobei jedoch CsI ebenfalls zu einem Blei-Ersatzmaterial mit sehr guten Eigenschaften führte.

Energiebereich 60-125 kV (allgemeiner Röntgenbereich):

Aus der Tabelle 2 können beispielsweise Elemente mit geringem und hohem Anstieg des Bleigleichwerts in vorteilhafter Weise in der Weise ausgewählt werden, dass die Verläufe des Bleigleichwerts über den gesamten Bereich möglichst flach bleiben. Eine gewisse Überhöhung bei 80 und 100 kV ist dabei physikalisch nicht zu umgehen.

Es können daher ein oder mehrere Elemente oder deren Verbindungen der Gruppe A mit einem oder mehreren Elementen oder deren Verbindungen der Gruppe B in optimaler Weise kombiniert werden, wobei die Auswahl nach der Effizienz der Abschirmung, nach der Zugänglichkeit des jeweiligen Elements oder dessen Verbindung und nach einem möglichst konstanten Verlauf des Bleigleichwerts erfolgt.

Hierbei ist eine Abhängigkeit des Anteils der A-Elemente oder ihrer Verbindungen von denjenigen der B-Elemente oder

ihrer Verbindungen gegeben. So muss bei einer Erhöhung des Anteils eines B-Elements auch der relative Gewichtsanteil eines A-Elements mit entgegengesetztem Energieverhalten deutlich erhöht werden, um den Verlauf des Bleigleichwerts
5 über die Energie möglichst flach zu halten.

Beispielsweise sollte bei einem Anteil von über 20 Gew.-% an B-Elementen oder deren Verbindungen der Anteil an Sn oder Bi über 40 Gew.-% steigen, um eine geringe
10 Energieabhängigkeit sicherzustellen.

Energiebereich 100-140 kV:

Das ist der Energiebereich für die meisten neueren
15 Computer-Tomographen.

Hohe Schutzwirkungen bzw. geringe Flächengewichte können durch Einsatz der Elemente oder ihrer Verbindungen erzielt werden, die speziell in diesem kleinen Energiebereich ihre
20 höchste Abschirmwirkung entfalten. Aus Gründen der Zugänglichkeit sollte ein größerer Anteil aus den Elementen oder ihren Verbindungen der Gruppe A mit einem kleineren Anteil der Elemente oder ihrer Verbindungen der Gruppe B kombiniert werden, wobei in diesem Fall ein
25 flacher Energiegang des Bleigleichwertes wegen des relativ kleinen Energiefensters hier nicht so wesentlich ist.

Energiebereich 125-150 kV:

30 Dieser Bereich betrifft Sonderanwendungen in der Radiologie und Nuklearmedizin. Das Flächengewicht der Strahlenschutzbekleidung steht in diesem Bereich nicht im Vordergrund der Optimierung, da die Schutzkleidung in der Regel hier nur für kurze Zeit getragen wird oder ortsfeste
35 Strahlenschutzschirme Verwendung finden.

Die Auswahl der Elemente oder ihrer Verbindungen geschieht nach den oben genannten Kriterien. Sehr gute Ergebnisse

liefern Gd und Er in Kombination mit Bi. Die Wirkung von W ist in diesem Bereich zu gering.

5 Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die Zusammensetzung von Schutzstoffen für einzelne Energiebereiche entsprechend den am häufigsten vorkommenden Röntgenwendungen zweckmäßigerweise durch Aufspaltung optimiert werden kann.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Blei-Ersatzmaterial einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung auf, wobei mindestens bei einer Schicht mindestens 50% des
15 Gesamtgewichts nur aus einem Element aus der Gruppe Sn, W und Bi oder deren Verbindungen besteht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch
20 gekennzeichnet, dass es einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst, wobei (die) vom Körper entferntere Schutzschicht(en) überwiegend die Elemente oder deren Verbindungen mit höherer Röntgen-
25 Fluoreszenzausbeute und die körpernahe(n) Schutzschicht(en) die Elemente oder deren Verbindung mit geringerer Röntgen-Fluoreszenzausbeute umfassen.

Bei der Bestrahlung von Materialien mit Röntgenstrahlung
30 wird charakteristische Röntgenstrahlung als Fluoreszenzstrahlung angeregt. Die Fluoreszenzausbeute hängt von der Ordnungszahl ab. Dieser Fluoreszenzanteil führt zu einer zusätzlichen Strahlenexposition der Haut und der unmittelbar darunterliegenden Organe. Aus
35 Messungen an Schutzkleidung wurde ermittelt, dass insbesondere Elemente mit kleineren Ordnungszahlen, im vorliegenden Fall also insbesondere Sn, besonders stark fluoreszieren. Bei einem geschichteten Aufbau des Strahlenschutzmaterials kann in vorteilhafter Weise eine

Schichtung nach Elementen so erfolgen, dass die Elemente mit geringster Fluoreszenzausbeute auf der Hautseite liegen.

- 5 Der Fluoreszenzanteil, auch als build-up-Faktor bezeichnet, ist von marktüblichen bleifreien Schutzmaterialien (Material B) in der folgenden Tabelle 3 im Vergleich zu einem nach dem hier beschriebenen Prinzip schichtweise aufgebauten Material (Material A)
- 10 dargestellt. Wie ersichtlich, kann der build-up-Faktor Werte bis 1,42 erreichen. D.h., die Haut wird in diesem Fall durch den Fluoreszenzanteil um 42% mehr belastet.

Tabelle 3

15

kV	Material A	Material B
80	1,15	1,42
90	1,14	1,35
100	1,14	1,32
110	1,16	1,36

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es einen Aufbau aus Schutzschichten
- 20 unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist.

- Das Blei-Ersatzmaterial kann einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung
- 25 umfassen, wobei die vom Körper entferntere(n) Schutzschicht(en) überwiegend die Elemente niedrigerer Ordnungszahl oder deren Verbindungen und die körpernahe(n) Schutzschicht(en) überwiegend die Elemente höherer Ordnungszahl oder deren Verbindungen umfassen.

30

Das Blei-Ersatzmaterial kann auch dadurch gekennzeichnet sein, dass eine schwach radioaktive Schicht zwischen zwei getrennten oder mit der radioaktiven Schicht verbundenen nichtradioaktiven Schutzschichten eingebettet ist.

Es können als Elemente oder deren Verbindungen der Gruppe B zur Abschirmung von Strahlung hoher Energie auch die Actinoiden Thorium oder Uran, letzteres z. B. als
 5 abgereichertes Uran, eingesetzt werden. Sie besitzen eine hohe Abschirmwirkung im Energiebereich 125-150 kV, sind jedoch selbst schwach radioaktiv.

Der Effekt der Eigenstrahlung kann dadurch abgeschwächt
 10 werden, dass die radioaktive Schicht zwischen zwei nicht aktive Schichten aus Bi eingebettet ist.

Der Anteil der Eigenexposition durch Thorium oder Uran sollte in den meisten Fällen gering und damit zu
 15 vernachlässigen sein. Es hat hier eine Vorteilsabwägung stattzufinden, die die Vorteile, die durch die Eliminierung von Blei und durch die höhere Schutzwirkung entstehen, der geringen Eigenexposition gegenüberzustellen sind.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Blei-Ersatzmaterial dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle oder Metallverbindungen gekörnt sind und deren Korngrößen einer 50er Perzentile
 25 nach folgender Formel

$$D_{50} = \frac{d \cdot p}{10} \text{ mm}$$

30 aufweisen, worin D_{50} die 50er-Perzentile der Korngrößenverteilung, d die Schichtdicke in mm und p den Gewichtsanteil der jeweiligen Materialkomponente am Gesamtgewicht bedeuten und die 90er Perzentile der Korngrößenverteilung $D_{90} \leq 2 \cdot D_{50}$ ist.

35 Bei den Messungen der Bleigleichwerte an Schutzschichten, die aus Metallpulvern oder Pulvern von Metallverbindungen bestehen, stellte sich in überraschender Weise heraus, dass die Strahlendurchlässigkeit der aus gekörnten

Substanzen bestehenden Schicht im Vergleich zu einer
 Folienschicht bei gleicher Massenbelegung höher ist. Dies
 betrifft hauptsächlich den unteren Energiebereich von 60-
 80 kV. Bei höheren Energien werden die lokalen
 5 Durchlässigkeitsunterschiede, d.h. der Röntgenkontrast,
 zunehmend geringer.

Beispielsweise ergibt sich bei einem Sn-Anteil von 30% =
 0,3 und einer Schichtdicke von 0,4 mm

10

$$D_{50} = 0,4 \text{ mm} \cdot 0,3 = 0,12 \text{ mm} = 12 \text{ } \mu\text{m}.$$

Die 90er Perzentile der Korngrößenverteilung sollte
 darüber hinaus nicht größer als $2 \cdot D_{50} = 24 \text{ } \mu\text{m}$ sein.

15

Materialien mit geringem Gewichtsanteil müssen daher auch
 eine geringe Korngröße besitzen, d.h. sehr fein verteilt
 sein, um eine optimale Schutzwirkung zu entfalten.

20 Bei Ausnutzung dieses Effekts kann das Gewicht einer
 Strahlenschutzbekleidung noch weiter reduziert werden.

Das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial wird nach dem
 Vermischen des Silikon-Matrixmaterials und der
 25 Metalle/Metallverbindungen in an sich bekannter Weise,
 wonach eine homogene Mischung erhalten wird,
 weiterverarbeitet und ausgehärtet, wobei sich ein dichtes,
 elastisches in eine gewünschte Form Material bildet.
 Weiterverarbeitungstechniken sind beispielsweise die
 30 Extrusion, das Spritzgießen, das Kalandern, die
 Druckverformung oder das Spritzpressverfahren. In einer
 bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße
 Blei-Ersatzmaterial als Bahnenware vorgesehen, das in die
 gewünschte Form nach an sich bekannten Techniken
 35 geschnitten oder dgl. wird.

Das erfindungsgemäße Material kann beispielsweise bei
 Schutzhandschuhen, Schutzschürzen, Patientenabdeckungen,
 Gonadenschutz, Ovarienschutz, Dentalschutzschildern,

ortsfestem Unterkörperschutz, Tischaufsätzen, ortsfesten oder ortsbeweglichen Strahlenschutzwänden oder Strahlenschutzvorhängen vorteilhaft angewandt werden.

- 5 Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen unter Bezugnahme auch auf die Zeichnung näher erläutert werden. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1: das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 22
10 Gew.-% Zinn, 27 Gew.-% Wolfram, 4 Gew.-% Erbium und 15 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial,

Fig. 2: das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 20
15 Gew.-% Zinn, 36 Gew.-% Wolfram, 29 Gew.-% Wismut und 15 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial und

Fig. 3: die berechneten relativen Flächengewichte der
erfindungsgemäßen Schutzkleidung mit Nenn-Bleichgleichwerten von 0,5 mm gemäß den
20 Beispielen 3, 4 und 6 im Vergleich zu einer Bleischürze mit 0,5 mm Bleigleichwert.

Beispiel 1

25 Die Figur 1 zeigt das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 22 Gew.-% Zinn, 27 Gew.-% Wolfram, 4 Gew.-% Erbium und 15 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial. Dieses Blei-Ersatzmaterial ist in der Figur 1 mit 2 bezeichnet. Mit 1 ist ein marktübliches Material der Zusammensetzung 65
30 Gew.-% Antimon, 20 Gew.-% Wolfram und 15 Gew.-% Matrixmaterial bezeichnet.

Die Figur 1 zeigt einen Gewichtsvergleich von Blei-Ersatzmaterialien bei einem Nenn-Bleigleichwert von 0,5
35 mm.

Aus der Figur 1 ist ersichtlich, dass das zum Erreichen eines Nenn-Bleigleichwerts von 0,5 mm erforderliche Flächengewicht zwischen 100 und 140 kV bei dem

erfindungsgemäßen Material nur um etwa 7% zunimmt, während die Zunahme bei dem Vergleichsmaterial erheblich größer ist.

5 Beispiel 2

Die Figur 2 zeigt das erfindungsgemäße Blei-Ersatzmaterial mit 20 Gew.-% Zinn, 36 Gew.-% Wolfram, 29 Gew.-% Wismut und 15 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial. Dieses Blei-Ersatzmaterial ist in der Figur 2 mit 2 bezeichnet. Mit 1 ist ein marktübliches Material der Zusammensetzung 70 Gew.-% Zinn, 10 Gew.-% Barium und 20 Gew.-% Matrixmaterial bezeichnet.

15 Die Figur 2 zeigt einen Gewichtsvergleich von Blei-Ersatzmaterialien bei einem Nenn-Bleigleichwert von 0,5 mm.

Aus der Figur 2 ist ersichtlich, dass das zum Erreichen eines Nenn-Bleigleichwerts von 0,5 mm erforderliche Flächengewicht zwischen 100 und 140 kV bei dem erfindungsgemäßen Material nur um etwa 9% zunimmt, während die Zunahme bei dem Vergleichsmaterial ca. 60% beträgt.

25 Beispiel 3

Bleifreie, leichte Strahlenschutzschürze für den Dentalbereich von 60-90 kV Pb-Nennbleigleichwert 0,5 mm.

30 Es wurde eine bleifreie Strahlenschutzschürze aus 59 Gew.-% Sn, 24 Gew.-% Gd, 1 Gew.-% W und 16 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial hergestellt.

Die Strahlenschutzwirkung entsprach derjenigen einer entsprechenden Bleischürze bei einem um etwa 35% verminderten Flächengewicht von nur 4,4 kg/m².

Beispiel 4

Bleifrei leichte Strahlenschutzschürze für den Anwendungsbereich 60-125 kV.

5 Es wurde eine Strahlenschutzschürze aus 50 Gew.-% Sn, 11 Gew.-% W, 23 Gew.-% Gd und 16 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial hergestellt.

10 Hierbei ergaben sich für einen Nenn-Bleigleichwert von 0,5 mm Blei ein Flächengewicht von $4,5 \text{ kg/m}^2$, für ein Nenn-Bleigleichwert von 0,35 mm Blei ein Flächengewicht von $3,3 \text{ kg/m}^2$ und einen Nenn-Bleigleichwert von 0,25 mm Blei ein Flächengewicht von $2,4 \text{ kg/m}^2$.

Beispiel 5

15

Bleifreie leichte Strahlenschutzschürze für den Anwendungsbereich 60-125 kV.

20 Es wurde eine Strahlenschutzschürze aus 40 Gew.-% Bi, 20 Gew.-% Sn, 24 Gew.-% Gd und 16 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial hergestellt.

Hierbei ergab sich für einen Nenn Bleigleichwert von 0,5 mm Blei ein Flächengewicht von $5,0 \text{ kg/m}^2$.

25

Bleifreie handelsübliche Strahlenschutzschürzen weisen bei Nenn-Bleigleichwerten von 0,50 mm Flächengewichte von $5,4$ bis $6,1 \text{ kg/m}^2$ auf. Herkömmliches Blei-Gummi-Material besitzt ein Flächengewicht von $6,75 \text{ kg/m}^2$.

30

Damit wird der wesentliche Vorteil vorliegender Erfindung deutlich, wonach die Schutzkleidung erheblich leichter werden kann. Dies ist insbesondere bei mehrstündiger Anwendung der Schutzkleidung ein ganz wesentlicher
35 Vorteil.

Arbeitet der Anwender bei Röhrenspannungen von 80-100 kV ist zudem der Bleigleichwert um ca. 20% über dem Nennwert

von 0,5 mm Pb einer entsprechenden Bleischürze. Dies bedeutet einen zusätzlichen erhöhten Strahlenschutz.

Beispiel 6

5

Bleifreie leichte Strahlenschutzschürze für die Computertomografie.

Es wurde eine Strahlenschutzschürze aus 40 Gew.-% Bi, 10 Gew.-% W, 34 Gew.-% Gd und 16 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial hergestellt.

15

Es ergab sich ein überraschend niedriges Flächengewicht für 0,5 mm Nenn-Bleigleichwert von nur 4,6 kg/m².

Beispiel 7

20

Bleifreie leichte Schürze für nuklearmedizinische Anwendungen.

Es wurde eine nuklearmedizinische Schürze hergestellt aus 50 Gew.-% Bi, 25 Gew.-% Gd, 9 Gew.-% Er und 16 Gew.-% Silikon-Matrixmaterial.

Das Flächengewicht betrug für 0,5 Nenn-Gesamtbleigleichwert 4,8 kg/m².

Beispiel 8

Die Figur 3 zeigt die berechneten relativen Flächengewichte der erfindungsgemäßen Schutzkleidung mit Nenn-Bleigleichwerten von 0,5 mm gemäß den Beispielen 3, 4 und 6 im Vergleich zu einer Bleischürze mit 0,5 mm Bleigleichwert. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die Schutzschürzen für Dentalanwendung, allgemeines Röntgen und Computertomografie (CT) jeweils in den vorgesehenen Energiebereichen geringstes Flächengewicht aufweisen.

Ansprüche

1. Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von
5 60-140 kV, wobei das Blei-Ersatzmaterial für Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-2,00 mm
12-22 Gew.-% eines Materials auf Silikonbasis,
1-75 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen,
0-73 Gew.-% W oder W-Verbindungen,
10 0-80 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.
2. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Blei-Ersatzmaterial
15 12-22 Gew.-% des Materials auf Silikonbasis,
1-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen,
0-60 Gew.-% W oder W-Verbindungen und
0-60 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.
- 20 3. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Blei-Ersatzmaterial
12-22 Gew.-% des Materials auf Silikonbasis,
0-39 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen,
25 16-60 Gew.-% W oder W-Verbindungen und
16-60 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.
4. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass das Blei-Ersatzmaterial
12-22 Gew.-% des Materials auf Silikonbasis,
40-60 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen,
7-15 Gew.-% W oder W-Verbindungen und
7-15 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst.
- 35 5. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 40 Gew.-%
eines oder mehrerer der folgenden Elemente Er, Ho, Dy, Tb,

Gd, Eu, Sm und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst.

6. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 5,
5 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 20 Gew.-% der Elemente und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst.

7. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 6,
10 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 8 Gew.-% der Elemente und/oder ihrer Verbindungen und oder CsI umfasst.

8. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der folgenden Elemente Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Th, U und/oder ihrer Verbindungen umfasst.

9. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 8,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 20 Gew.-% der Elemente und/oder ihrer Verbindungen umfasst.

10. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 9,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial zusätzlich bis 8 Gew.-% der Elemente und/oder ihrer Verbindungen umfasst.

11. Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz Zwecke im Energiebereich einer Röntgenröhre mit einer Spannung von 60-90 kV nach einem der Ansprüche 5 bis 10,
30 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Blei-Ersatzmaterial für
35 Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-0,6 mm 12-22 Gew.-% des Materials auf Silikonbasis, 49-65 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-20 Gew.-% W oder W-Verbindungen, 0-20 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen und

5-35 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente Gd, Eu, Sm und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst.

12. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
5 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Material auf Silikonbasis Silikonkautschuk umfasst.
13. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 12,
10 **dadurch gekennzeichnet,**
dass der Silikonkautschuk Dimethylsilikonkautschuk, Phenylmethylsilikonkautschuk, Phenylsilikonkautschuk und Polyvinylsilikonkautschuk umfasst.
14. Blei-Ersatzmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
dass es Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel umfasst.
15. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
dass es einen Aufbau aus Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst.
16. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 15,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass es einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst, wobei die vom Körper
30 entferntere(n) Schutzschichte(n) überwiegend die Elemente niedrigerer Ordnungszahl oder deren Verbindungen und die körpernahe(n) Schutzschichte(n) überwiegend die Elemente höherer Ordnungszahl oder deren Verbindungen umfassen.
17. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 15 oder 16,
35 **dadurch gekennzeichnet,**
dass es einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst, wobei mindestens bei einer

Schicht mindestens 50% des Gesamtgewichts nur aus einem Element aus der Gruppe Sn, W und Bi oder deren Verbindungen besteht.

5 18. Blei-Ersatzmaterial nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass es einen Aufbau aus mindestens zwei getrennten oder miteinander verbundenen Schutzschichten unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst, wobei die vom Körper
10 entferntere(n) Schutzschicht(en) überwiegend die Elemente oder deren Verbindungen mit höherer Röntgen-Fluoreszenzausbeute und die körpernahe(n) Schutzschicht(en) die Elemente oder deren Verbindungen mit geringerer Röntgen-Fluoreszenzausbeute umfassen.

15

19. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 16 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine schwach radioaktive Schicht zwischen zwei
20 getrennten oder mit der radioaktiven Schicht verbundenen nichtradioaktiven Schutzschichten eingebettet ist.

20. Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Metalle oder Metallverbindungen gekörnt sind und deren Korngrößen eine 50er Perzentile nach folgender Formel.

30

$$D_{50} = \frac{d \cdot p}{10} \text{ mm}$$

aufweisen, worin

D_{50} die 50er-Perzentile der Korngrößenverteilung,

d die Schichtdicke in mm und

35 p den Gewichtsanteil der jeweiligen Materialkomponente am Gesamtgewicht bedeuten,

und die 90er Perzentile der Korngrößenverteilung $D_{90} \leq 2 \cdot D_{50}$ ist.

21. Strahlenschutzbekleidung aus Blei-Ersatzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 20.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Blei-Ersatzmaterial für Strahlenschutz zwecke, wobei das Blei-Ersatzmaterial 12-22 Gew.-% Matrixmaterial auf Silikonbasis, 1-75 Gew.-% Sn oder Sn-Verbindungen, 0-73 Gew.-% W oder W-Verbindungen, 0-80 Gew.-% Bi oder Bi-Verbindungen umfasst, für Nenn-Gesamtbleigleichwerte von 0,25-2,00 mm. Ferner betrifft die Erfindung ein Blei-Ersatzmaterial, das zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Th, U und/oder ihrer Verbindungen und/oder CsI umfasst.

- 1: marktübliches Material (65% Sb, 20% W, 15% Matrix)
 2: erfindungsgemäßes Material (22% Sn, 27% W, 32% Bi, 4% Er, 15% Matrix)

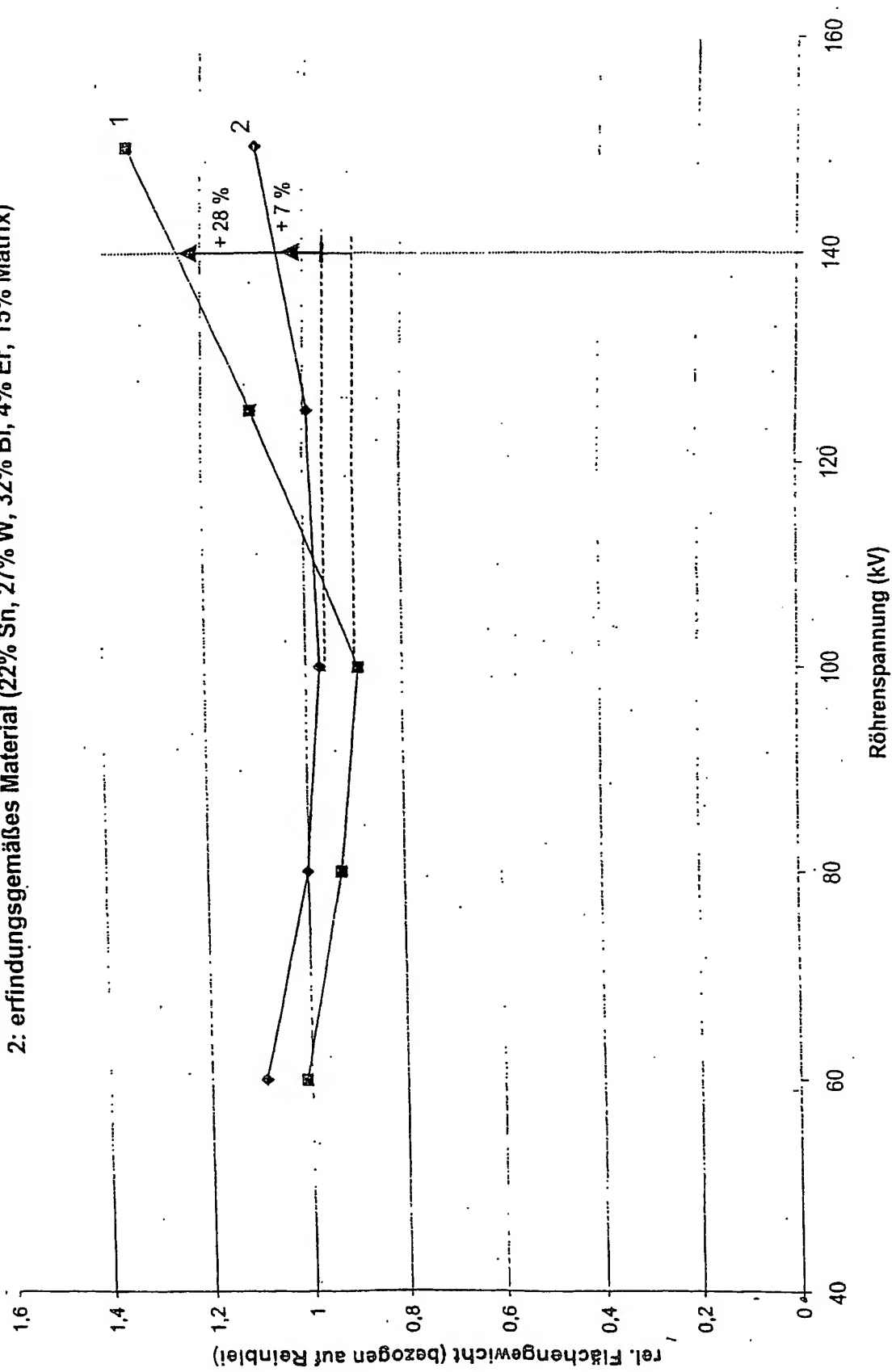


Fig. 1

- 1: marktübliches Material (70% Sn, 10 % Ba, 20% Matrix)
 2: erfindungsgemäßes Material (20% Sn, 36% W, 29% Bi, 15% Matrix)

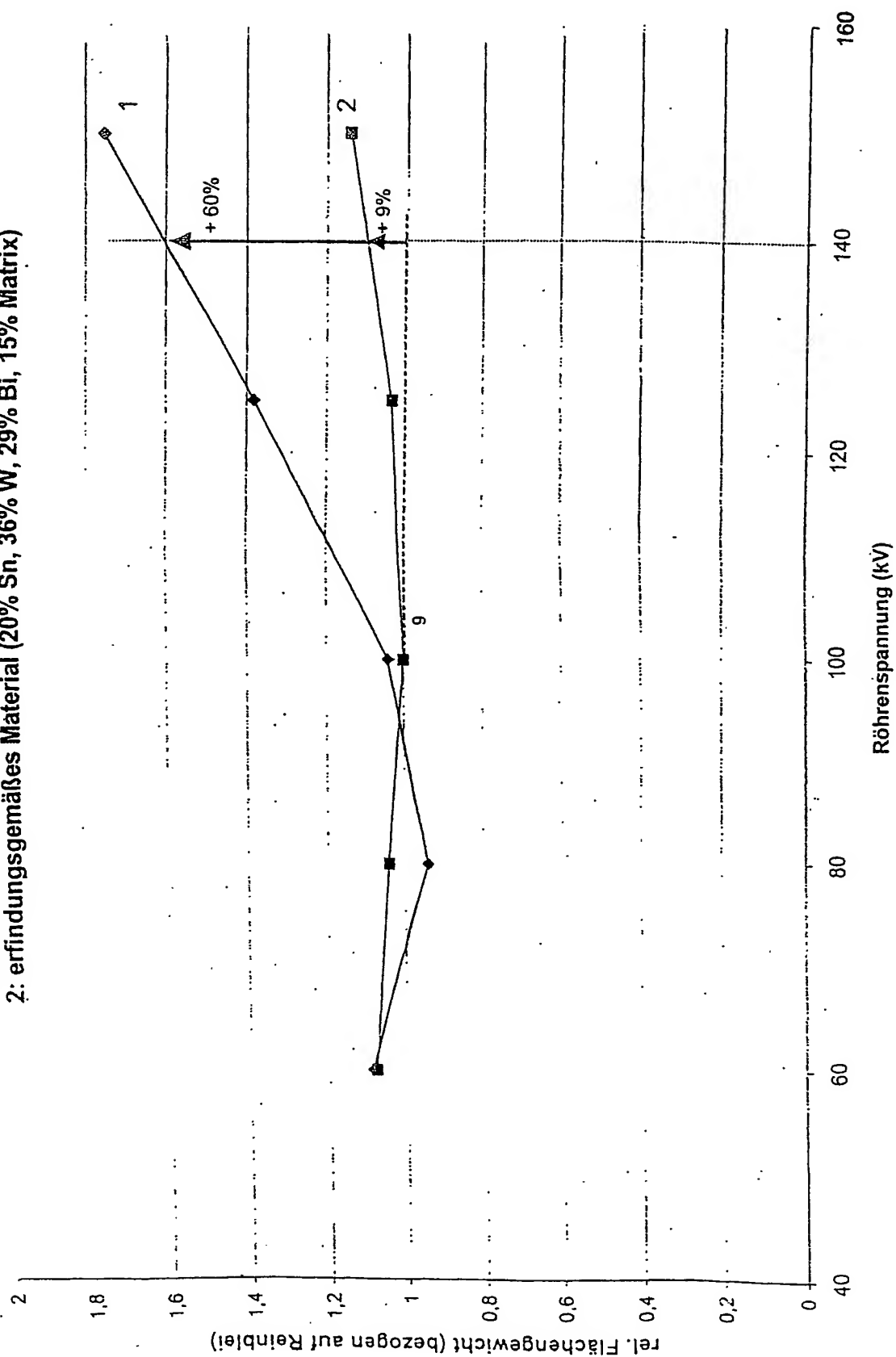


Fig. 2

1 Bleischürze 2 Dentalschürze 3 Allg. Röntgenschürze 4 CT-Schürze

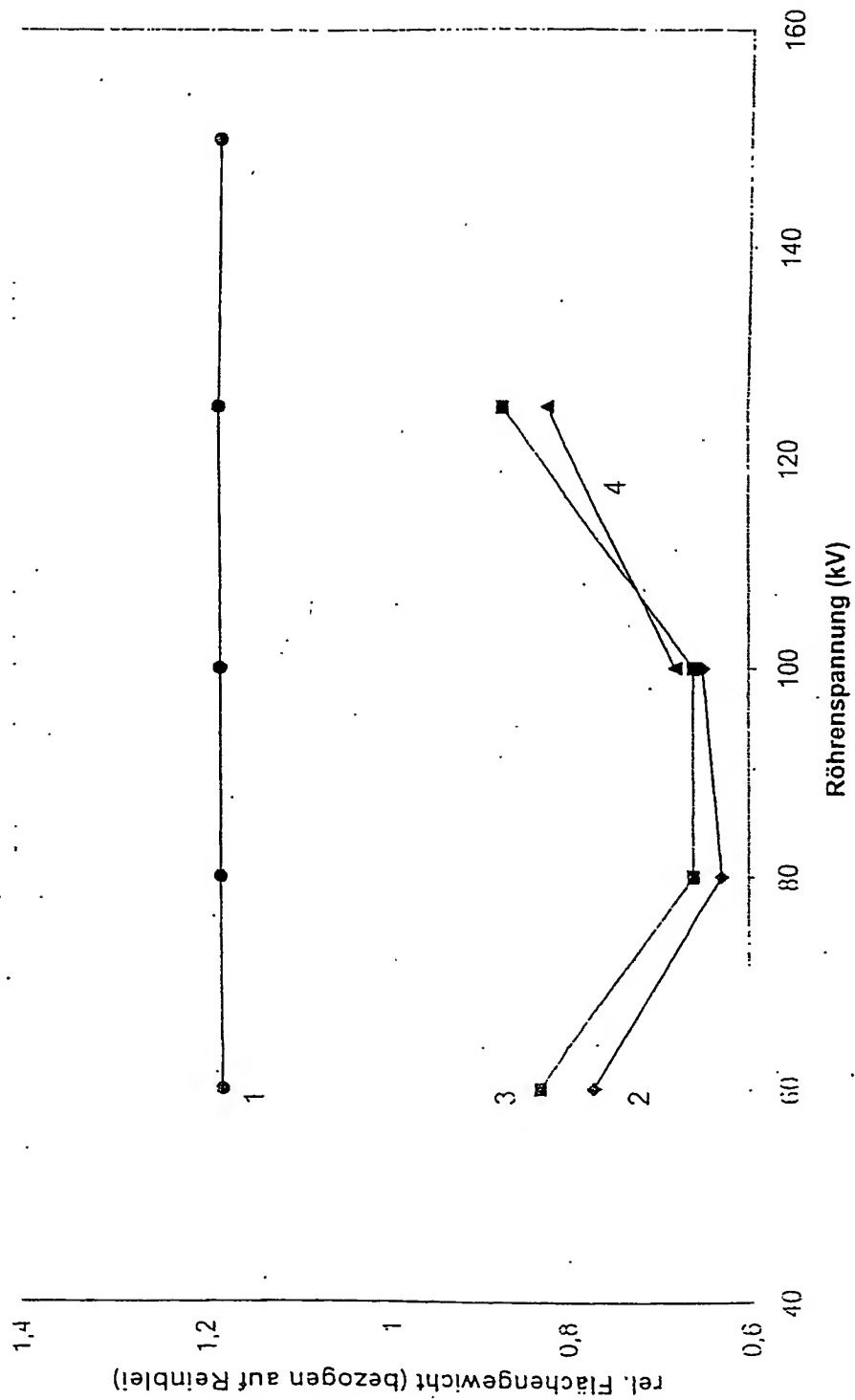


Fig. 3

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**